[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C303/22
C07C309/82
C07C 51/58
C07C 59/135

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01819641.1

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1212314C

[22] 申请日 2001.11.28 [21] 申请号 01819641.1
[30] 优先权
[32] 2000.11.28 [33] JP [31] 361450/2000
[86] 国际申请 PCT/JP2001/010407 2001.11.28
[87] 国际公布 WO2002/044138 日 2002.6.6
[85] 进入国家阶段日期 2003.5.28
[71] 专利权人 旭硝子株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 伊藤昌宏 渡边邦夫 冈添隆
金子勇 白川大祐
审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 胡 烨

权利要求书 2 页 说明书 20 页

[54] 发明名称 含氟磺酰氟化物的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种能够解决制造上的困难性、以高效率低成本、无结构限制地制造可用作离子交换膜原料等的含氟磺酰氟化物的制造方法。即，本发明是一种使 $XSO_2R^A-E^1$ (1) 和 R^B-E^2 (2) 反应得到 $XSO_2R^A-E-R^B$ (3)，然后使 (3) 在液相中与氟反应生成 $FSO_2R^{AF}-EF-R^{BF}$ (4)，再分解该化合物，得到 $FSO_2R^{AF}-E^{F1}$ (5) 的方法。R^A 表示 2 价有机基团，E^1 表示 1 价反应性基团，R^B 表示 1 价有机基团，E^2 表示能与 E^1 反应的 1 价反应性基团，E 表示通过 E^1 和 E^2 反应而形成的 2 价连接基团，R^{AF} 表示 R^A 经氟化而形成的 2 价有机基团等，R^{BF} 表示与 R^B 相同的基团等，E^F 表示由 E 氟化而形成的 2 价连接基团等，E^{F1} 表示由 E^F 分解而形成的 1 价基团，X 表示卤原子。

ISSN1008-4274

1. 一种含氟磺酰氟化物的制造方法，它包括使下式(1a)表示的化合物和下式(2a)表示的化合物进行反应，得到下式(3a)表示的氟含量至少为 30 质量%的化合物，然后使该式(3a)表示的化合物在液相中与氟反应，得到下式(4a)表示的化合物，再使该式(4a)表示的化合物分解，得到下式(5a)表示的化合物，

$XSO_2R^A-CH_2OH$ (1a)

R^B-COY (2a)

$XSO_2R^A - CH_2OCO-R^B$ (3a)

$FSO_2R^{AF}- CF_2OCO-R^{BF}$ (4a)

$FSO_2R^{AF} -COF$ (5a)

式中，R^A是C_{1-10}亚烷基或者是C_{1-20}具有醚氧原子的亚烷基；

R^B是C_{1-10}含氟烷基或者C_{1-20}具有醚氧原子的含氟烷基；

R^{AF}是C_{1-10}全氟亚烷基或者C_{1-20}具有醚氧原子的全氟亚烷基；

R^{BF}是C_{1-10}全氟烷基或者C_{1-20}具有醚氧原子的全氟烷基；

X 表示卤原子；

Y 是与 X 相同或不同的卤原子。

2. 如权利要求 1 所述的含氟磺酰氟化物的制造方法，其特征还在于 X 为氟原子。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟磺酰氟化物的制造方法，其特征还在于式(3a)表示的化合物的分子量为 200～1000。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟磺酰氟化物的制造方法，其特征还在于在分解式(4a)表示的化合物得到式(5a)表示的化合物的同时，还得到式(6a)表示的化合物，

$R^{BF}-COF$ (6a)

式中，R^{BF}是C_{1-10}全氟烷基或者C_{1-20}含醚氧原子的全氟烷基。

5. 如权利要求 4 所述的含氟磺酰氟化物的制造方法，其特征还在于式(2a)表示的化合物与式(6a)表示的化合物具有同一结构，使用由式(4a)表示的化合物分解得到的反应生成物获得的式(6a)表示的化合物的至少一部分作为式(2a)表示的化合物的至少一部分与式(1a)化合物反应，连续获得式(5a)表示

的化合物。

6. 以式(I)表示的化合物或以式(II)表示的化合物，

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (I)

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (II)。

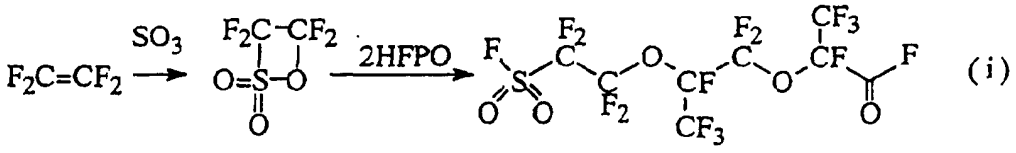
含氟磺酰氟化物的制造方法

技术领域

本发明涉及可作为离子交换树脂原料等的含氟磺酰氟化物的制造方法以及可作为该制造方法中的中间体的新型化学物质。

背景技术

含有氟代甲酰基的含氟磺酰氟化物(例如，下述化合物(i))是可作为离子交换树脂的原料的化合物。以往，含有氟代甲酰基的化合物通过使全氟代烯化氧与由四氟乙烯和三氧化硫反应得到的环状化合物进行反应而合成。例如，如下式所示，通过使六氟环氧丙烷(HFPO)与上述环状化合物反应，能够得到下述化合物(i)。



(i)

但是，以往的合成方法，由于对 SO_3 的处理要特别注意，所以不利于工业上使用。因为合成的困难性大，所以难以实现低价格化，而且所得到的化合物(i)限定为具有侧链($-CF_3$)的化合物，所以由化合物(i)的衍生物合成的离子交换膜在膜特性上也存在一定的问题。

本发明以解决现有技术所存在的问题为目的，提供一种能够解决制造方法中存在的问题，能以高效率低成本制得具有各种分子结构的含氟磺酰氟化物的方法。

发明的揭示

本发明者发现，通过使具有特定结构的磺酰卤化物在液相中与氟反应之后分解反应物的方法，能够实施作为目标的含氟磺酰氟化物的制造方法。

也就是说，本发明提供一种含氟磺酰氟化物的制造方法，该方法的特征是，使下式(1)表示的化合物和下式(2)表示的化合物进行反应，得到下式(3)表示的化合物，然后使该式(3)表示的化合物在液相中与氟反应，得到下式(4)

表示的化合物，再使该式(4)表示的化合物进行分解，得到下式(5)表示的化合物。

$XSO_2R^A-E^1$ (1)

R^B-E_2 (2)

$XSO_2R^A-E-R^B$ (3)

$FSO_2R^{AF}-E^F-R^{BF}$ (4)

$FSO_2R^{AF}-E^{F1}$ (5)

式中，R^A表示 2 价有机基团，E^1表示 1 价反应性基团，R^B表示 1 价有机基团，E^2表示能与 E^1反应的 1 价反应性基团，E 表示通过 E^1和 E^2反应而形成的 2 价连接基团，R^{AF}表示与 R^A相同的基团或表示 R^A氟化而形成的 2 价有机基团，R^{BF}表示与 R^B相同的基团或表示 R^B氟化而形成的 1 价有机基团，E^F表示与 E 相同的基团或表示 E 氟化而形成的 2 价连接基团，E^{F1}表示通过 E^F的分解而形成的 1 价基团，X 表示卤原子。R^A、R^B和 E 的至少一个是能被氟化的基团，R^{AF}、R^{BF}和 E^F的至少一个分别是 R^A、R^B和 E 被氟化而形成的基团。

另外，本发明的制造方法中，在分解式(4)表示的化合物得到式(5)表示的化合物的同时，还得到式(6)表示的化合物。

$R^{BF}-E^{F2}$ (6)

式中，E^{F2}可以与 E^{F1}相同也可以与 E^{F1}不同，它是通过 E^F的分解而形成的 1 价基团，R^{BF}具有相同的含义。

另外，本发明的制造方法中，式(1)表示的化合物是下式(1a)表示的化合物、式(2)表示的化合物是下式(2a)表示的化合物、式(3)表示的化合物是下式(3a)表示的化合物、式(4)表示的化合物是下式(4a)表示的化合物、式(5)表示的化合物是下式(5a)表示的化合物。

$XSO_2R^A-CH_2OH$ (1a)

R^B-COY (2a)

$XSO_2R^A-CH_2OCO-R^B$ (3a)

$FSO_2R^{AF}-CF_2OCO-R^{BF}$ (4a)

$FSO_2R^{AF}-COF$ (5a)

式中，Y 表示与 X 相同或不同的卤原子，R^A、R^B、R^{AF}、R^{BF}的含义如上所述。

另外，本发明的制造方法中，在分解式(4a)表示的化合物得到式(5a)表示的化合物的同时，还得到下式(6a)表示的化合物。

R^{BF}-COF (6a)

式中，R^{BF}的含义如上所述。

本发明的制造方法中，式(2a)表示的化合物与式(6a)表示的化合物具有同一结构，作为与式(1a)表示的化合物反应的式(2a)表示的化合物的至少一部分，使用由式(4a)表示的化合物分解得到的反应生成物获得的式(6a)表示的化合物的至少一部分，可连续获得式(5a)表示的化合物。

本发明还提供以式(I)表示的化合物或以式(II)表示的化合物。

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (I)

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (II)

实施发明的最佳方式

在本说明书中，把式(1)表示的化合物记作“化合物 1”。以其他式子表示的化合物的记述方法相同。

在本发明中，R^A表示 2 价有机基团，R^B表示 1 价有机基团，R^{AF}表示与 R^A 相同的基团或 R^A 氟化而形成的 2 价有机基团，R^{BF}表示与 R^B 相同的基团或 R^B 氟化而形成的 1 价有机基团。

在本说明书中，“有机基团”是指含 1 个以上碳原子的基团。“卤代”是指与碳原子结合的氢原子中有 1 个以上是被卤原子取代的基。所谓“全卤代”基是指与碳素原子结合的氢原子实质上全部被卤原子取代的基，“部分卤代”基是指与碳原子结合的氢原子的一部分被卤原子取代的基，当卤原子特指氟原子的情况下，记做“全氟代”、“部分氟代”等。其他卤原子的情况同样如此。“全卤代”基和“部分卤代”基可以含有 1 种卤原子，也可以含有 2 种以上的卤原子。

作为“全卤代”基，最好是与碳原子结合的全部氢原子都被卤原子取代的基。但是，即便是残存非取代的氢原子，在该基团的性质实质上与“全卤代”基相同的情况下，也包含在本发明的“全卤代”基的概念内。

在本发明中，所谓“氟化”是指在化合物中导入氟原子，具体是指将有机基团取代为全氟代基或部分氟代基。氟化通常通过用氟原子取代与碳原子结合的氢原子来完成。另外，在有机基团中含有不饱和键的情况下，通过氟化在不饱和键上加成氟原子。

在本发明中，所谓“饱和”基是指碳-碳键仅为单键的基团，只要碳-碳

键仅为单键，在该基团中也可以存在诸如 C=O 和 SO_2 等不饱和键。

在本发明中，所谓“含有杂原子”的基团是指含有氧原子、氮原子或硫原子等杂原子或含有-C-C(=O)-C-或-C-SO_2-C-等杂原子团的基团。含有杂原子的基团最好是加热不容易分解的基团。从这一观点看，作为含有杂原子的基团，较好是含有醚性氧原子(-O-)、= O 等的基团，最好是含有醚性氧原子的基团。

作为 R^A(2 价有机基团)，最好是 2 价烃基、卤代 2 价烃基、含有杂原子的 2 价烃基，卤代(含有杂原子的 2 价烃基)。作为 2 价烃基，包括 2 价脂肪族烃基、2 价芳香族烃基和 2 价脂环式烃基，最好是 2 价脂肪族烃基。在 2 价脂肪族烃基中，作为碳-碳键可以单键、双键或三键的形式存在(或并存)。另外，2 价脂肪族烃基可以是直链结构、支链结构、环结构或具有部分环结构。

R^A 较好是具有与碳原子结合的氢原子的 2 价有机基团。其中，更好的是 2 价饱和烃基、部分卤代的 2 价饱和烃基、含有杂原子的 2 价饱和烃基或部分卤代的(含有杂原子的 2 价饱和烃基)。特别好的是 2 价饱和烃基、含有杂原子的 2 价饱和烃基。

R^A 是 2 价饱和烃基的情况下，具体包括亚烷基、亚环烷基、环烷基亚烷基等。作为亚烷基，较好是碳原子数为 1～10 的亚烷基。作为亚环烷基，最好是 3～6 元环的亚环烷基或亚环烷基的 1 个以上的氢原子被烷基取代的基团。作为环烷基亚烷基，最好是碳原子数为 1～3 的烷基中的 1 个氢原子被上述环烷基取代的基团。

R^A 是部分卤代的 2 价饱和烃基的情况下，具体为上述 2 价饱和烃基被部分卤代的基团。部分卤代的 2 价饱和烃基，既可以是直链结构，也可以是支链结构，还可以具有部分环状结构。最好是部分氟代亚烷基或部分氟代(部分氯代亚烷基)。部分卤代的 2 价饱和烃基的碳原子数最好在 1～20 之间。

R^A 是含有杂原子的 2 价饱和烃基的情况下，具体为在上述 2 价饱和烃基的碳-碳原子之间插入了 2 价杂原子或 2 价杂原子团的基团、或杂原子与上述 2 价饱和烃基的碳原子结合了的基团、或 2 价杂原子或 2 价杂原子团与上述 2 价饱和烃基的键末端的碳原子结合了的基团。作为含有杂原子的 2 价饱和烃基，较好是碳原子数为 1～20 的基团，从化合物的实用性方面看，最好是含有醚性氧原子的 2 价饱和烃基，特别好的是含有醚性氧原子的亚烷基。

R^A 是部分卤代的(含有杂原子的 2 价饱和烃基)的情况下，具体为上述含

有杂原子的 2 价饱和烃基被部分卤代的基团。部分卤代的(含有杂原子的 2 价饱和烃基)，既可以是直链结构，也可以是支链结构，还可以具有部分环状结构。最好是部分氟代(含有杂原子的 2 价烃基)或部分氟代(部分氯代(含有杂原子的 2 价烃基)。部分卤代的(含有杂原子的 2 价烃基)的碳原子数最好在 1～20 之间。

作为 R^B(1 价有机基团)，最好是 1 价烃基、卤代 1 价烃基、含有杂原子的 1 价烃基、卤代(含有杂原子的 1 价烃基)。作为 1 价烃基，具体包括 1 价脂肪族烃基、1 价芳香族烃基及 1 价脂环式烃基，最好是 1 价脂肪族烃基。

R^B 最好是饱和基团。R^B 是 1 价饱和烃基的情况下，具体包括烷基、环烷基、环烷基烷基等。作为烷基，最好是碳原子数在 1～10 之间的烷基。作为环烷基，最好是 3～6 元环的环烷基或该环烷基的 1 个以上的氢原子被烷基取代的基团。作为环烷基烷基，最好是碳原子数在 1～3 的烷基的 1 个氢原子被上述环烷基取代的基团。

R^B 是卤代 1 价饱和烃基的情况下，具体为上述 1 价饱和烃基被部分卤代的基团。部分卤代的 1 价饱和烃基，既可以是直链结构，也可以是支链结构，还可以具有部分环状结构，最好是部分氟代烷基或部分氟代(部分氯代烷基)。部分卤代的 1 价饱和烃基的碳原子数最好在 1～20 之间。

R^B 是含有杂原子的 1 价饱和烃基的情况下，最好是在上述 1 价饱和烃基的碳-碳原子之间插入了 2 价杂原子或 2 价杂原子团的基团、或杂原子与上述 1 价饱和烃基的碳原子结合的基团、或 2 价杂原子或 2 价杂原子团与 1 价饱和烃基的键末端的碳原子结合的基团。作为含有杂原子的 1 价饱和烃基，最好是碳原子数在 1～20 之间的基团，从易获得、易制造和生成物的实用性方面看，较好是含有醚性氧原子的烷基，特别好的是烷氧基烷基或烷氧基。

R^B 是部分卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)的情况下，具体为上述含有杂原子的 1 价饱和烃基被部分卤代的基团。部分卤代的(含有杂原子的 1 价饱和烃基)，既可以是直链结构，也可以是支链结构，还可以具有部分环状结构，最好是部分氟代(含有杂原子的 1 价烃基)或部分氟代(部分氯代(含有杂原子的 1 价烃基)。部分卤代的(含有杂原子的 1 价烃基)的碳原子数最好在 1～20 之间。

R^{AF} 为与 R^A 相同的基团或 R^A 被氟化而形成的基团。当 R^{AF} 是 R^A 未被氟化的基团或 R^A 虽可被氟化但尚未被氟化的情况下，R^{AF} 与 R^A 相同。例如，R^A 是全卤

代 2 价烃基、全卤代(含有杂原子的 2 价烃基)的情况下，这些基团中的卤原子在液相中即使与氟反应也不变化，所以 R^{AF} 与 R^{A} 相同。R^{BF} 是与 R^{B} 相同的基团或 R^{B} 被氟化而形成的基团。当 R^{BF} 是 R^{B} 未被氟化的基团或 R^{B} 虽可被氟化但尚未被氟化的情况下，R^{BF} 与 R^{B} 相同。例如，R^{B} 是全卤代 1 价烃基、全卤代(含有杂原子的 1 价烃基)的情况下，这些基团中的卤原子在液相中即使与氟反应也不变化，所以 R^{BF} 与 R^{B} 相同。

R^{AF} 较好是全氟代 2 价饱和烃基、全氟代(部分卤代 2 价饱和烃基)、全氟代(含有杂原子的 2 价饱和烃基)、全氟代部分卤代(含有杂原子的 2 价饱和烃基)。在此情况下，R^{A} 最好是分别具有与 R^{AF} 相同数目的碳原子及与 R^{AF} 相对应的碳原子骨架结构的 2 价饱和烃基、部分卤代 2 价饱和烃基、含有杂原子的 2 价饱和烃基、部分卤代(含有杂原子的 2 价饱和烃基)。这些基团，既可以是饱和基，也可以是含有 1 或 2 个以上的碳-碳双键和/或三键的基团(以下简称为“不饱和基团”)。

另外，R^{BF} 较好是全氟代 1 价饱和烃基、全氟代(部分卤代 1 价饱和烃基)、全氟代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)、全氟代部分卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)。随着氟化反应的进行，对 R^{B} 转化为 R^{BF} 没有特别的限定，但在 R^{B} 与 R^{BF} 为相同基团时，后述的氟化反应容易进行，且能够实现连续工序。也就是说，R^{B} 最好是全氟代 1 价饱和烃基、全氟代(部分卤代 1 价饱和烃基)、全氟代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)或全氟代部分卤代(含有杂原子的 1 价饱和烃基)。

E^{1} 是 1 价反应性基团，E^{2} 是能够与 E^{1} 反应的 1 价反应性基团，E 是通过 E^{1} 和 E^{2} 反应而形成的 2 价连接基团，E^{F} 是与 E 相同的基团或 E 被氟化而形成的 2 价连接基团，E^{F1} 是通过 E^{F} 的分解而形成的 1 价基团。在 E^{F} 与 E 是同一基团的情况下，可以列举 E 是全卤代 2 价连接基团的情况。E^{2} 最好是比化合物 1 中的 XSO_2-更容易与 E^{1} 反应的基，特别好的是 E^{2} 是不与 XSO_2-反应而能与 E^{1} 反应的基团。

对 E^{1} 和 E^{2} 没有特别的限定。例如，E^{1} 和 E^{2} 的任一方是-COZ(Z 是卤原子)，另一方是-CH_2OH 的情况下，形成的 E 是-CH_2OCO-(或-$COOCH_2$-)。通过 E 在液相中与氟起反应，形成作为 E^{F} 的-CF_2OCO-(或-$COOCF_2$-)。进一步通过分解 E^{F}，形成作为 E^{F1} 的-COF。在本发明中，最好是在分解化合物 4 得到化合物 5 的同时，得到以 R^{BF}- E^{F2} 表示的化合物 6。E^{1} 和 E^{2} 为上述基团的情况下，E^{F2} 也转化为-

COF(即，与 E^{F1} 相同)。

化合物 1～5 最好分别是 1a～5a。化合物 1a～5a 包括 E^1 为-CH_2OH、E^2 为-COY(Y 为卤原子)、E 为-CH_2OCO-、E^F 为-CF_2OCO-、E^{F1} 为-COF 的情况。因此，分解化合物 4a，与化合物 5a 同时得到的化合物是以 R^{BF}-COF 表示的化合物 6a。

在本发明中，化合物 3 的氟含量较好是在 30 质量%以上，化合物 3 的氟含量不足 30 质量%的情况下，存在氟化反应时在液相中的溶解性不充分的倾向。化合物 3 的氟含量可按氟化反应的液相的种类，适当调整在 30%以上，氟含量更好的为 30～86 质量%，特别好为 30～76 质量%。使用氟含量超过 86 质量%的化合物 3，在成本上是不合算的，而且能获得的化合物还可能受到限制。

化合物 3 的分子量较好在 200～1000 之间。化合物 3 的分子量不足 200 的情况下，化合物 3 的沸点降低，在氟化过程中化合物 3 挥发，存在氟化物收率下降的倾向。此外还可能引起分解反应。另一方面，分子量超过 1000 的情况下，在液相中的溶解性变差，会出现难以精制的倾向。

本发明中的 X 最好是氟原子。在 X 是氟原子的情况下，与 X 是其他卤原子的情况相比，具有氟化反应收率显著提高的优点。另外，本发明中的 Y 最好也是氟原子。

另外，上述的 R^A、R^B 及 E 的至少一个是被氟化的基团，R^{AF}、R^{BF} 及 E^F 的至少一个是通过氟化而形成的基团。

本发明的最佳方式是使化合物 1a 和化合物 2a 反应得到化合物 3a(以下称为“酯化工序”)。然后，使化合物 3a 在液相中与氟反应得到化合物 4a(以下称为“氟化工序”)，再分解化合物 4a 得到化合物 5a(以下称为“分解工序”)。现对该方法的各反应工序详细进行说明。

XSO_2R^A-CH_2OH (1a)

R^B-COY (2a)

XSO_2R^A-CH_2OCO-R^B (3a)

FSO_2R^{AF}-CF_2OCO-R^{BF} (4a)

FSO_2R^{AF}-COF (5a)

首先说明酯化工序。

酯化工序中的化合物 1a 和化合物 2a 的反应可以按公知的酯化反应条件进行。该反应可以在溶剂(以下称为“溶剂 1”)存在下实施，但是从容积效率方面看，更好的是在溶剂 1 不存在下实施。使用溶剂 1 的情况下，最好是使

用二氯甲烷、氯仿、三乙胺或三乙胺和四氢呋喃的混合溶剂。溶剂 1 的使用量最好是对应于化合物 1a 和化合物 2a 的总量为 50～500 质量%。

在化合物 1a 和化合物 2a 的反应中，产生以 HY 表示的酸。作为化合物 2a，在使用 Y 是氟原子的化合物的情况下，因为产生 HF，所以，可以在反应体系中使用碱金属氟化物(以 NaF、KF 为佳)和三烷胺作为 HF 的捕集剂。当化合物 1a 和化合物 2a 是对酸不稳定的化合物的情况下，最好使用 HF 捕集剂。另外，在不使用 HF 捕集剂的情况下，最好让 HF 与氮气流一起排出到反应体系之外。碱金属氟化物的用量，最好控制在化合物 2a 的 1～10 倍摩尔的范围内。

化合物 1a 和化合物 2a 的反应温度最好在-50℃以上，+100℃以下或在溶剂的沸点温度之下。另外，该反应的反应时间可以根据原料的供给速度和反应所用的化合物量作适当的调整。反应压力(表压，下同)最好是常压～2MPa。

另外，上述化合物 3 a 的分子量最好是 200～1000。化合物 a 的氟含量(分子中氟原子的比例)，以 30 质量%以上为佳，30～86 质量%更好，30～76 质量%最好。

含有化合物 1a 和化合物 2a 反应而生成的化合物 3a 的粗生成物，既可以根据需要进行精制，也可以不精制而直接用于其后的反应中，但从能够使下一工序中的氟化反应顺利进行这一角度来看，最好进行精制。

作为该粗生成物的精制方法，包括将粗生成物直接进行蒸馏的方法，将粗生成物用稀碱水处理再进行分液的方法，将粗生成物用适当的有机溶剂萃取之后再蒸馏的方法，以及硅凝胶柱色谱法等。

作为化合物 1a 的具体例子可以列举出如下化合物。

$FSO_2CH_2CH_2OH$ ，

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ ，

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OH$。

化合物 1a 是很容易获得的化合物，或用公知方法很容易合成的化合物。例如，$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$，采用 J. Org. Chem., 44, 3847(1979)等记载的方法合成 2-氯乙烷磺酰氟化物之后，通过使 2-氯乙烷磺酰氟化物与乙二醇反应即可得到。

另外，酯化工序中所用的化合物 2a 的具体例子，可以列举出如下化合物。

CF_3CF_2COF、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)COF$、

$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)COF$、

FSO_2CF_2COF

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2COF$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)COF$。

另外，酯化工序中所用的化合物 3a 的具体例子，可以列举出如下化合物。

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$（Ⅰ）、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH(CH_3)CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$。

化合物 3a 可以通过后述反应用作离子交换树脂原料。上述化合物 I 是制造高性能氟树脂特别有用的新型化合物。

其次说明氟化工序。

从反应的操作性和收率考虑，氟化工序中的氟化反应在液相中进行。该氟化反应在理论上可按照 ECF 法、钴氟化法、气相氟反应法等进行，但从反应收率、反应操作的容易性等方面考虑，在液相中进行氟化是一种特别有利的方法。

氟化反应最好在溶剂(以下称为“溶剂 2”)存在下，使化合物 3a 和氟(F_2)反应得到化合物 4a 的方法来实施。氟原料既可直接使用氟气也可使用惰性气体稀释过的氟气。作为惰性气体以氮气、氦气为佳，从成本考虑用氮气特别好。对氮气中的氟量没有特别的限定，不过从效率上考虑以控制在 10vol%以上为佳，更好是在 20vol%以上。

作为溶剂 2，最好是不含 C-H 键、但必须含有 C-F 键的溶剂，而且最好是选自全氟代烷烃类或结构中具有选自氯原子、氮原子和氧原子的 1 种以上的原子的公知有机溶剂经全氟化处理而得到的有机溶剂。另外，作为溶剂 2，最好采用对化合物 3a 的溶解性高的溶剂，尤其是能够溶解 1 质量%以上的化合物 3a 的溶剂，特别理想的是能够溶解 5 质量%以上的化合物 3a 的溶剂。

溶剂 2 包括作为全氟代化合物的化合物 4a、全氟代烷烃类(商品名：FC-72 等)、全氟化醚类(商品名：FC-75、FC-77 等)、全氟化聚醚类(商品名：KRYTOX、FOMBLIN、GALDEN、DEMNUM 等)、含氯氟烃类(商品名：FLON LUBE)、氯氟化聚醚类、全氟化烷胺(例如,全氟化三烷胺等)、惰性流体(商品名：FLUORINERT)等。其中，以全氟化三烷胺、作为全氟代化合物的化合物 4a 为佳。尤其是在使用该化合物 4a 的情况下，具有反应后的后处理变得容易等优点。溶剂 2 的量最好是对应于化合物 3a 在 5 倍质量以上，特别好的是 10～100 倍质量。

氟化反应的反应形式，有间歇式和连续式两种。作为连续式，可以列举以下所述的连续方式 1 和连续方式 2。另外，不论以间歇方式实施还是以连续方式实施，都可以使用经过氮气等惰性气体稀释后的氟气。

[连续方式 1]

于反应器中加入化合物 3a 和溶剂 2，开始搅拌，在控制到规定的反应温度和反应压力之后，在连续供给氟气或氟气和溶剂 2 的同时进行反应的方法。

[连续方式 2]

于反应器中加入溶剂 2，开始搅拌，在控制到规定的反应温度和反应压力之后，按规定的摩尔比连续而且同时供给化合物 3a 和氟气。

以连续方式 2 供给化合物 3a 的时候，为了提高选择率，控制副产物量，最好是供给用溶剂 2 稀释过的化合物 3a。另外在连续方式 2 中，用溶剂稀释化合物 3a 的时候，对应于化合物 3a 的溶剂 2 的量，以控制在 5 倍质量以上为佳，尤其好的是控制在 10 倍质量以上。

不论以间歇方式实施反应还是以连续方式实施，氟化反应中所用的氟量

总是保持在对应于能够被氟化的氢原子有过剩当量。从选择率方面考虑，使用氟气控制在 1.5 倍当量以上(即 1.5 倍摩尔以上)最好。另外对于氟气量，最好是从反应开始到结束都保持过剩量。

氟化反应的温度，通常在-60℃以上且在化合物 3a 的沸点以下，从反应收率、选择率和易于工业实施方面考虑，以-50℃～+100℃为佳，最好是-20℃～+50℃。对氟化反应的反应压力没有特别的限定，从反应收率、选择率和易于工业实施方面考虑，以常压～2MPa 为佳。

另外，为了高效率地进行氟化反应，在反应的后期最好在反应体系中添加含有 C-H 键的化合物或者进行紫外线照射。例如，在间歇方式反应中，在氟化反应后期最好在反应体系中添加含有 C-H 键的化合物或者进行紫外线照射。在连续方式反应中，在将氟化反应生成物从反应装置排出的部位附近，供给含有 C-H 键的化合物或者进行紫外线照射。借此，可以对存在于反应体系中的化合物 3a 进行高效率氟化，使反应率大幅度提高。

作为含有 C-H 键的化合物，最好是除化合物 3a 之外的有机化合物，较好的是芳香族烃类，其中特别好的是苯和甲苯等。该含有 C-H 键的化合物的添加量，以对应于化合物 3a 中的氢原子为 0.1～10 摩尔%为佳，最好为 0.1～5 摩尔%。

含有 C-H 键的化合物，最好是在反应体系中存在氟气的状态下添加。另外，添加含有 C-H 键的化合物的情况下，最好对反应体系加压。加压时的压力最好在 0.01～5MPa 之间。

在将化合物 3a 于液相中进行氟化反应时，预先用氟原子置换氢原子的情况下会生成 HF 副产物。为了除去副产的 HF，最好使反应体系中共存 HF 捕集剂或者在反应器出口使 HF 捕集剂和出口气体接触。该 HF 捕集剂可使用前述化合物，最好是 NaF。

在反应体系中共存的 HF 捕集剂的量，最好是存在于化合物 3a 的全部氢原子量的 1～20 倍摩尔，最好是 1～5 倍摩尔。反应器气体出口放置 HF 捕集剂的情况下，最好按照(1)冷凝器(较好保持在 10℃～室温，最好保持在约 20℃左右)、(2)NaF 颗粒填充层以及(3)冷凝器(较好保持在-78℃～+10℃，最好保持在-30℃～0℃)的顺序垂直设置。另外还可以设置将从(3)冷凝器凝集的液体返回到反应器的液体返回装置。

含有氟化工序所得化合物 4a 的粗生成物，既可以直接用于后续工序，也

可以经精制后制成高纯度化合物。作为精制的方法，包括将粗生成物直接在常压或者减压之下进行蒸馏的方法。

作为氟化工序得到的化合物 4a 的具体例子，可以列举以下化合物。

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ (II)、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$、

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF_2OCF_2CF_2SO_2F$、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2OCF_2CF_2SO_2F$。

化合物 4a 也与化合物 3a 同样，可作为氟树脂原料的中间体使用，通过后述反应可以用作离子交换树脂原料。另外，上述化合物 II 在制造高性能氟树脂的情况下是一种特别有用的新型化合物。

然后说明分解酯键的分解工序。

该分解工序中的反应最好是通过热分解反应或者有亲核剂或亲电子剂存在下进行的分解反应来实施。

热分解反应可以通过加热化合物 4a 来实施。作为热分解反应的反应形式，最好是按照化合物 4a 的沸点及其稳定性来进行选择。例如，在对易气化的化合物 4a 进行热分解的情况下，可以采用冷凝、回收含有气相连续分解所得化

合物 5a 的出口气体的气相热分解法。

气相热分解法的反应温度以 50～350℃为佳，50～300℃更好，150～250℃特别好。反应中也可以使反应体系中共存与反应没有直接关系的惰性气体。作为惰性气体，可以列举氮气和二氧化碳等例子。对应于化合物 4a，惰性气体最好添加 0.01～50vol%左右。如果惰性气体的添加量太多，则会降低生成物的回收量。

另一方面，当化合物 4a 是难气化的化合物的情况下，最好采取在反应器内保留液态形式加热的液相热分解法。对这种情况下的反应压力没有特别的限定。通常情况下，因为含有化合物 5a 的化合物的沸点比较低，所以最好采用将生成物气化后连续排出的反应蒸馏的方法制得。另外还可以采用加热结束之后，从反应器一次性排出生成物的方法。这种液相热分解法的反应温度以 50～300℃为佳，100～250℃特别好。

在用液相热分解法进行热分解的时候，既可以在无溶剂存在下进行，也可以在有溶剂(以下称为“溶剂 3”)存在下进行。作为溶剂 3，只要是不与化合物 4a 反应、且与化合物 4a 有相溶性、与生成的混合物 5a 不反应的溶剂即可，对其无特别的限定。另外，作为溶剂 3，最好选用化合物 5a 精制时容易分离的化合物。作为溶剂 3 的具体例，最好是全氟化三烷胺、全氟化萘等惰性溶剂，含氯氟烃类等中的高沸点一氯三氟乙烯低聚物(例如，商品名：FLON LUBE)。另外，溶剂 3 的量对应于化合物 4a 为 10～1000 质量%为佳。

在使化合物 4a 在液相中与亲核剂或亲电子剂反应而分解的情况下，该反应既可以在无溶剂存在下进行，也可以在有溶剂(以下称为“溶剂 4”)存在下进行。溶剂 4 可与溶剂 3 相同。作为亲核剂以 F^-为佳，特别理想的是来自碱金属氟化物的 F^-。作为碱金属的氟化物，以 NaF、$NaHF_2$、KF、CsF 为佳，其中若从成本和反应性方面考虑，特别好的是 NaF 和 KF。

使用亲核剂(例如 F^-)的情况下，反应最初所用的亲核剂既可以是催化剂量，也可以是过剩量。F^-等亲核剂量以对应于化合物 4 为 1～500 摩尔%为佳，1～100 摩尔%更好，5～50 摩尔%最好。反应温度以-30℃～(溶剂或化合物 4a 的沸点之间的温度)为佳，-25℃～250℃之间特别好。该方法最好采用带蒸馏塔的反应器进行。

作为分解工序所得化合物 5a 的实例，可以列举下述化合物。

FSO_2CF_2COF、

$FSO_2CF_2CF_2OCF_2COF$、

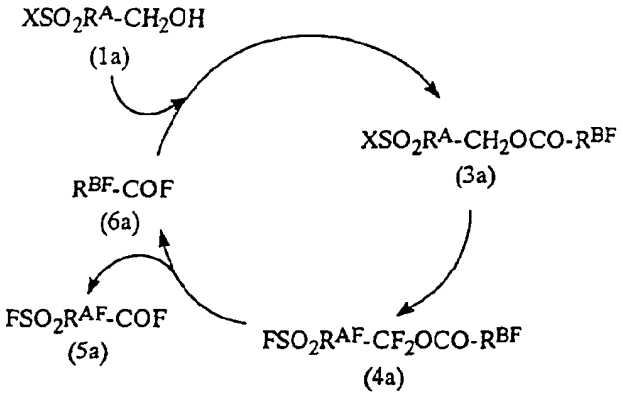
$FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)COF$。

本发明中，在分解化合物 4a 得到化合物 5a 的同时，还可以得到下述化合物 6a。

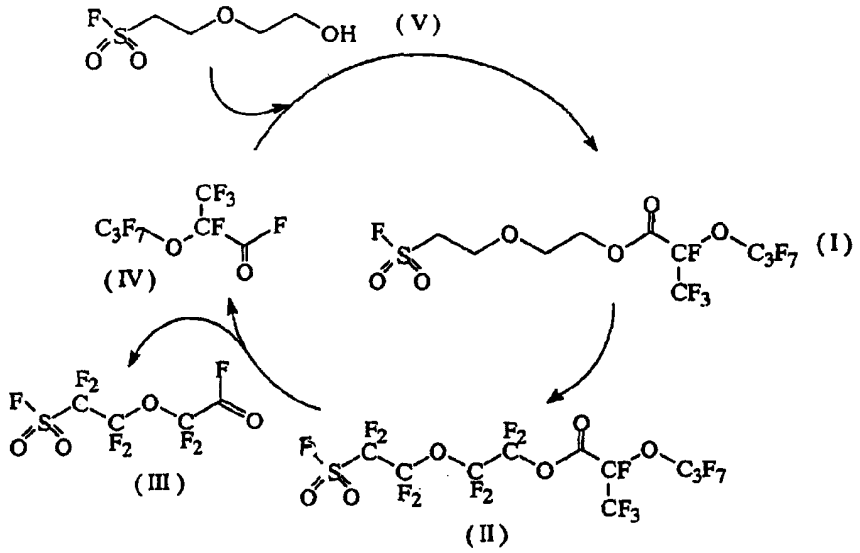
R^{BF}-COF (6a)

式中，R^{BF} 的含义如前所述。

在本发明中，化合物 2a 最好与化合物 6a 具有同一结构。也就是说，最好化合物 2a 中的 R^B 为 R^{BF}，Y 为 F，化合物 3a 中的 R^B 为 R^{BF}。在此情况下，通过使用从分解化合物 4a 的反应生成物得到的化合物 6a 的至少一部分作为和化合物 1a 反应的化合物 2a 的至少一部分，可以连续得到化合物 5a(连续工序)。另外，化合物 5a 和化合物 6a 为同一结构的情况下，不分离化合物 4a 的分解反应生成物，就可以用于和化合物 1a 的反应。这种情况下的化合物 1a、化合物 2a(=化合物 6a)、化合物 3a～6a 的反应流程图可以用如下的化学反应式表示。



作为上述连续工序的方式 1，可以列举使用以下所示的化合物 I～V 的反应。也就是说，这是一种使下述化合物 V 和下述化合物 IV 反应得到下述化合物 I，然后使化合物 I 在液相中和氟反应得到下述化合物 II，再分解化合物 II，得到下述化合物 III，与此同时得到化合物 IV，接着使化合物 IV 的至少一部分与化合物 V 反应的连续工序。化合物 I 和化合物 II 是上述新型化合物。



用氟化钾对末端结构上具有 $ClSO_2$-基的化合物进行氟化可合成末端结构上具有 FSO_2-基的化合物 V。另外，使下述化合物 Va 与 SO_2Cl 反应生成下述化合物 Vb，然后用氟化钾氟化该化合物 Vb，得到下述化合物 Vc，再使该化合物 Vc 与下述化合物 Vd 反应得到化合物 V。

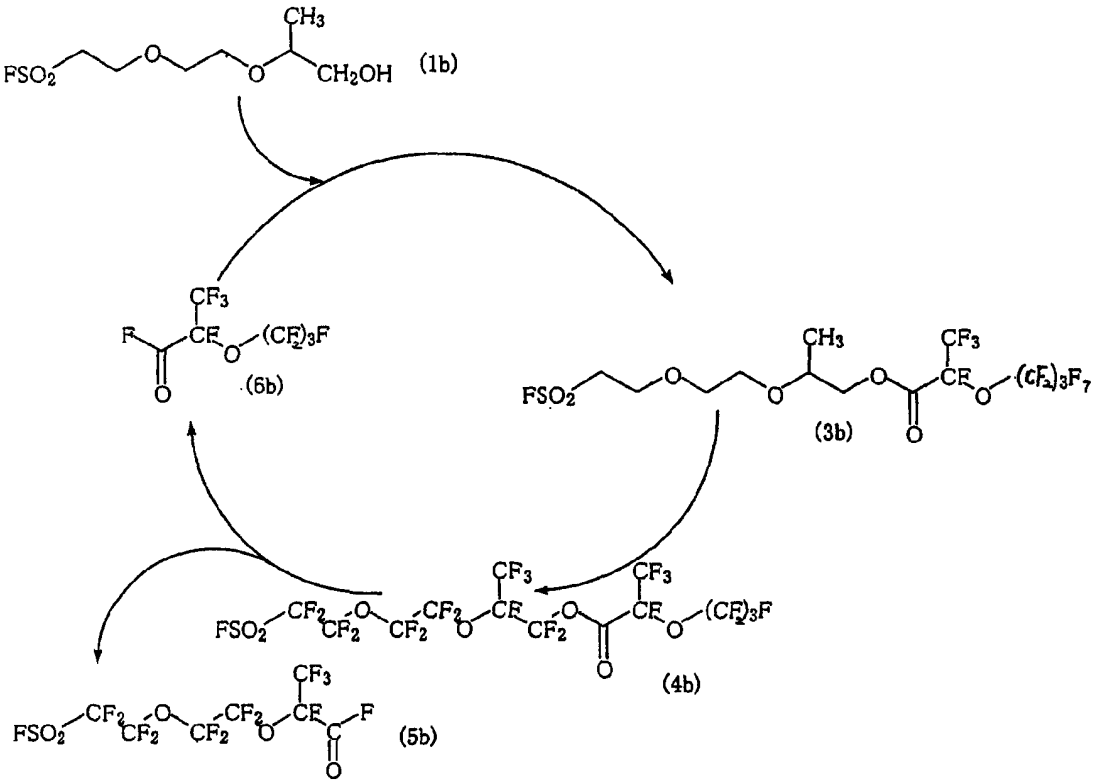
$NaOSO_2(CH_2)_2OH$ (Va)

$ClSO_2(CH_2)_2Cl$ (Vb)

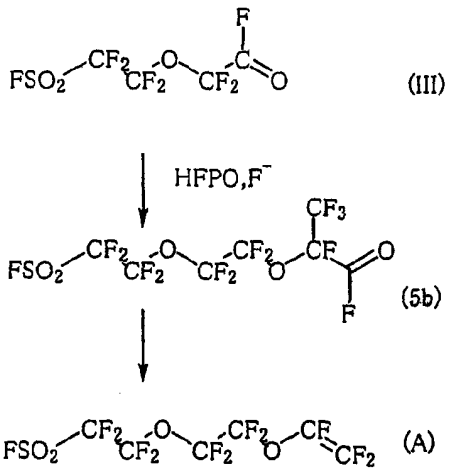
$FSO_2(CH_2)_2Cl$ (Vc)

$NaO(CH_2)_2OH$ (Vd)

作为上述连续工序的方式 2，可以列举使用以下所示化合物 1b～6b 的反应。也就是说，这是一种使下述化合物 1b 和下述化合物 6b 反应得到下述化合物 3b，然后使化合物 3b 在液相中和氟进行反应，得到下述化合物 4b，再分解化合物 4b 得到下述化合物 5b，与此同时得到化合物 6b，接着使化合物 6b 的至少一部分与化合物 1b 反应的连续工序。



化合物 5b 可以采用使方式 1 所得化合物 III 与 HFPO 反应的方法制得。像化合物 5b 那样，在分子末端必须有“C^1F-C^2-COF”部分构造的化合物(以下称为“特定末端含氟磺酰氟化物”)，可以通过热分解反应(例如，Methods of Organic Chemistry, 4, Vol.10b, Part 1, pp703 等记载的方法)将该分子末端变换成“$C^1=C^2$”。使用由该方法得到的化合物 5b，可以制得对离子交换膜合成有用的下述化合物 A。



作为由以化合物 5b 为代表的特定末端含氟磺酰氟化物得到以化合物 A 为代表的不饱和化合物(以下称为“含氟磺酰氟化物乙烯醚”)的热分解反应，

可以列举特定末端含氟磺酰氟化物的气相热分解反应、特定末端含氟磺酰氟化物和氢氧化钠反应得到的羧酸碱金属盐的热分解反应。

特定末端含氟磺酰氟化物的气相热分解反应中的反应温度，以250℃～400℃为佳，250℃～350℃更好。另外，上述羧酸碱金属盐的热分解反应的反应温度以150℃～350℃为佳，200℃～280℃更好。气相热分解反应中的反应温度在不足250℃的情况下以及羧酸碱金属盐的热分解反应的反应温度不足150℃的情况下，存在向含氟磺酰氟化物乙烯醚的转换率下降的倾向，气相热分解反应中的反应温度在超过400℃的情况下以及羧酸碱金属盐的热分解反应的反应温度超过350℃的情况下，存在特定末端含氟磺酰氟化物不能热分解为含氟磺酰氟化物乙烯醚而增加含氟磺酰氟化物乙烯醚之外的热分解物的倾向。

特定末端含氟磺酰氟化物的气相热分解反应最好通过连续式反应进行。连续式反应按如下方法实施，即在加热的反应管中通过气化的特定末端含氟磺酰氟化物，生成的含氟磺酰氟化物乙醚以出口气体的形式得到，将其冷凝即可连续回收。在利用气相反应进行热分解反应的情况下，最好使用管型反应器。使用管型反应器的滞留时间以空塔基准为0.1秒～10分钟左右。对反应压力没有特别的限定。当特定末端含氟磺酰氟化物是高沸点化合物的情况下，最好在减压状态下实施反应。特别是当特定末端含氟磺酰氟化物是低沸点化合物的情况下，生成物的分解被抑制，而且反应率提高，所以最好在加压状态下实施反应。

使用管型反应器进行气相热分解反应的情况下，为了促进反应，最好在反应管中充填玻璃、碱金属盐或碱土金属盐。作为碱金属盐或碱土金属盐，以碳酸盐或氟化盐为佳。作为玻璃，可用普通钠玻璃，最好是圆珠形的流动性较高的玻璃珠。作为碱金属盐，包括碳酸钠、氟化钠、碳酸钾或碳酸锂。作为碱土金属盐，包括碳酸钙、氟化钙或碳酸镁。在反应管中充填玻璃、碱金属盐或碱土金属盐的情况下，如果使用玻璃珠、碳酸钠等轻灰，粒度在100～250μm左右，就可以采用流动床的反应形式，所以特别理想。

在气相热分解反应中，为了促进特定末端含氟磺酰氟化物的气化，最好在与热分解反应没有直接关系的惰性气体存在下进行反应。作为惰性气体有氮气、二氧化碳、氦气、氩气等。惰性气体的量，以对应于特定末端含氟磺酰氟化物为0.01～50vol%左右为佳。惰性气体的量如果太多就有可能降低生成物的回收量，所以不好。另一方面，特定末端含氟磺酰氟化物的沸点较高

的情况下，也可以通过液相反应来进行热分解。

如上所述，按照本发明的制造方法合成含氟磺酰氟化物的时候，没有必要使用全氟代亚烃醚，所以可以提高合成时的安全性，能以比较低的成本制的具有各种结构的磺酰氟化物(化合物 1、化合物 1a、化合物 V、化合物 1b 等)。另外，因为本发明的方法能够实现连续生产，而且作为在液相中化合物 3a 与氟反应时使用的溶剂 2 能够再次用为作为反应生成物的化合物 4a，所以可降低合成时的原料使用量和废弃物量，能以非常低的成本合成含氟磺酰氟化物。

实施例

以下通过实施例具体说明本发明，但是本发明并不限于此。另外，在以下的说明中，把气相色谱法记作 GC、气相色谱质量分析记作 GC-MS。由 GC 的峰面积比求得的纯度记作 GC 纯度、收率记作 GC 收率，由 NMR 光谱的峰面积比求得的收率记作 NMR 收率。四甲基硅烷记作 TMS、CCl_2FCClF_2 记作 R-113、四氢呋喃记作 THF。另外，NMR 光谱数据表示成表观化学移动范围。^{13}C-NMR 中的基准物质 $CDCl_3$ 的基准值定为 76.9ppm。^{13}C-NMR 的定量分析使用 C_6F_6 作为内部标准。

[例 1]$FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 的制造

在圆底烧瓶中加入 $HO(CH_2)_2OH$ 和甲醇钠的甲醇溶液(28 重量%、96.4g)，搅拌后减压加热，蒸去甲醇得到 $HO(CH_2)_2ONa$ 溶液。用 GC 确认反应液中不残存甲醇。在四口烧瓶中加入 $FSO_2CH_2CH_2Cl$(50g)和 THF(100mL)，在冰浴下搅拌，将刚才得到的 $HO(CH_2)_2ONa$ 溶液保持其内温于 10℃以下的同时，用 2.5 小时的时间滴加。滴加操作结束后，在室温下搅拌 2 小时，加水(400mL)和二氯甲烷(183g)。

对所得到的粗液进行分液，得到的水层用二氯甲烷(124g)进行萃取。分液后的水层再次用二氯甲烷(126g)萃取。合并有机相。用硫酸镁对其干燥过滤后，蒸去溶剂得到粗生成物(47.1g)。所得粗液不进行精制直接供下一工序使用。

^1H-NMR(300.4MHz, $CDCl_3$, TMS) δ (ppm): 3.63～3.71(m,4H)、3.74～3.79(m,2H)、3.99～4.05(m,2H)。

^{19}F-NMR(282.7MHz, $CDCl_3$, $CFCl_3$) δ (ppm): 58.4(1F)。

[例 2] $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$的制造(酯化工序)

将由例 1 所得纯度为 64%的 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$(47.1g)和三乙胺(19.5g)加入烧瓶中，在冰浴下搅拌。在保持其内温于 10℃以下的同时，用 40 分钟滴加 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$(64.1g)。滴加操作结束之后，调节至室温，搅拌 2 小时，将其加入冰水(100mL)中。

对所得到的粗液进行分液，用水(100mL)对下层洗涤 2 次，用硫酸镁干燥后过滤，得到粗液。将粗液用硅胶柱色谱法(展开溶剂：二氯五氟代丙烷(商品名：AK-225))进行精制，得到 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$(21.2g)。GC 纯度为 88%。

^1H-NMR(300.4MHz, $CDCl_3$, TMS) δ (ppm)：3.57～3.63(m,2H)、3.81 (t, J=4.5Hz, 2H)、3.95～4.00(m, 2H)、4.48～4.60(m, 2H)。

^{19}F-NMR(282.7MHz, $CDCl_3$, $CFCl_3$) δ (ppm)：58.2(1F)、-79.8(1F)、-81.3(3F)、-82.1(3F)、-86.6(1F)、-129.4(2F)、-131.5(1F)。

[例 3] $FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$的制造(氟化工序)

将 R-113(313g)加入到 500 mL 的镍制高压釜中，搅拌，保温在 25℃。在高压釜的气体出口垂直设置保持在 20℃的冷凝器、NaF 颗粒充填层以及保持在-10℃的冷凝器。另外还设置一套液体返回装置，把从保持在-10℃的冷凝器冷凝下来的液体返回到高压釜内。通入氮气 1.0 小时之后，再以 7.78L/h 的流速通入用氮气稀释为 20%的氟气(以下记作“稀释氟气”)1 小时。然后，在使稀释氟气以同样的流速通入的同时，注入将例 2 得到的 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$(7.01g)溶解于 R-113(140g)所得到的溶液中，历时 5.5 小时。

然后，以相同流速通入稀释氟气，而且使反应器压力保持在 0.15MPa，同时注入苯浓度为 0.01g/mL 的 R-113 溶液，并自 25℃升温至 40℃，关闭高压釜的苯注入口，继续搅拌 0.3 小时。然后，将反应器压力保持在 0.15MPa、反应器内温度保持在 40℃的同时，注入上述苯溶液(6mL)，继续搅拌 0.3 小时。同样的操作重复 3 次。苯的注入总量为 0.31g、R-113 的注入总量为 30mL。接着再通入氮气 1.0 小时，对所得产物用 ^{19}F-NMR 进行定量分析(内部标准：C_6F_6)，测得标记化合物的收率为 84%。

^{19}F-NMR(376.0MHz, $CDCl_3$, $CFCl_3$) δ (ppm)：45.2(1F)、-79.9(1F)、-

82.0(3F)、-82.2(3F)、-82.6(2F)、-87.0(1F)、-88.5(2F)、-92.3(2F)、-112.9(2F)、-130.2(2F)、-132.1(1F)。

[例 4] $FSO_2CF_2CF_2OCF_2COF$ 的制造(分解工序)

将例 3 所得 $FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$(3.1g)与 NaF 粉末(0.02g)一起加入于烧瓶中，在激烈搅拌的同时，放入油浴中于 140℃加热 10 小时。在烧瓶上部设置温度调节在 20℃的环流器。冷却后回收液状样品(3.0g)用 GC-MS 进行分析，其结果是，确认主生成物为 $CF_3CF(OCF_2CF_2CF_3)CO$ 以及 $FSO_2CF_2CF_2OCF_2COF$，NMR 收率为 71.2%。$FCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 的收率为 74.0%。

[例 5] $FSO_2CFCF_2O(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 的再利用(连续工序)

将例 4 所得 FCOCF $(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$ 按上述酯化工序的条件，与 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OH$ 反应，得到 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)\ OCF_2CF_2CF_3$。将得到的 $FSO_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OCOCF(CF_3)\ OCF_2CF_2CF_3$ 按上述氟化工序的条件进行氟化，得到 $FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$。将得到的 $FSO_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCOCF(CF_3)\ OCF_2CF_2CF_3$ 按上述分解工序的条件进行分解，得到 $FSO_2CF_2CF_2OCF_2COF$ 和 $FCOCF(CF_3)OCF_2CF_2CF_3$。

产业上应用的可能性

本发明可解决制造上的困难性，提供一种能以高效率低成本制造具有各种分子结构的含氟磺酰氟化物的方法。